

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-39766

(P2001-39766A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001. 2. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 0
35/495		H 0 3 H 9/17	B 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09			C 5 J 1 0 8
41/187		C 0 4 B 35/00	J
H 0 3 H 9/17		H 0 1 L 41/08	C
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-80558(P2000-80558)

(22) 出願日 平成12年3月22日 (2000. 3. 22)

(31) 優先権主張番号 特願平11-143070

(32) 優先日 平成11年5月24日 (1999. 5. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 木村 雅彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 安藤 陽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74) 代理人 100079577

弁理士 岡田 全啓

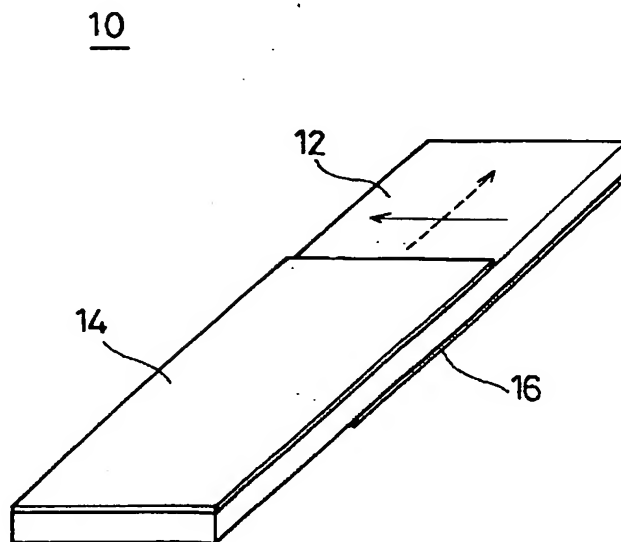
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 高温耐熱性および高周波低損失などの特性を有する層状ペロブスカイト型構造をもつ圧電セラミックスを用いて、エネルギー閉じ込めを利用して、実用に供し得る程度の電気機械結合係数を示す圧電素子を得る。

【解決手段】 圧電素子10は、層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスで形成された基体12を含む。基体12は、そのc軸が幅方向に優先配向し、長さ方向に分極処理が施される。基体12の両主面に部分電極14、16を形成し、基体12の中央部近傍において2つの部分電極14、16が対向するようにする。基体12の材料としては、一般式 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ で表される磁器組成物を主成分とする圧電磁器組成物を用いることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスで形成された基体、および前記基体に形成される複数の部分電極を含む圧電素子であって、前記基体は結晶の一軸が優先配向するとともに前記優先配向した方向と略直交する向きに分極処理が施され、前記部分電極は前記基体の優先配向した方向に略平行かつ前記分極処理された方向に略平行な面上に形成されていることを特徴とする、圧電素子。

【請求項 2】 前記基体は、組成式  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  で表される磁器組成物を主成分とする圧電磁器組成物を用いた圧電セラミックスで形成される、請求項 1 に記載の圧電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は圧電素子に関し、特にたとえば、通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子などとして使用される圧電素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子として、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ) やチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) を主成分とする圧電セラミックスを用い、この圧電セラミックスの厚みすべり振動を利用する圧電素子が広く用いられている。このような圧電素子としては、たとえば矩形板状の圧電セラミックスで形成された基体を用い、この基体の両主面に部分電極を形成しているものが一般的である。これらの部分電極は、基体の両主面の全面に電極を形成せず部分的に電極を形成したものであり、基体の両主面の部分電極の一部が互い

に対向するようにしたものである。

【0003】このような圧電素子において、圧電セラミックスの種類や部分電極の形状を適切に選択することにより、圧電セラミックスの圧電振動のエネルギーが相対した電極の存在する部分にのみ集中する現象、つまりエネルギー閉じ込め現象を実現させることが可能になる。これによって、単一モードの圧電振動を得ることができ、通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子として有用な圧電素子を得ることができる。ところが、このような圧電セラミックスでは、高温耐熱性に問題があり、また高周波領域での使用において損失が大きいという問題があった。

【0004】一方、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  などの層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスは、チタン酸ジルコン酸鉛やチタン酸鉛を主成分とする圧電セラミックスに比べて、高温耐熱性、高周波低損失などの特徴があるため、高温下や高周波領域で用いる圧電共振子用の材料として期待されている。しかしながら、このような圧電セラミックスは、結晶の異方性が大きいため、通常の圧電セラミックスの製

造方法では大きい電気機械結合係数が得られないという問題があった。そこで、層状ペロブスカイト型構造をもつ圧電セラミックスの c 軸を一軸方向に優先配向させて、大きい電気機械結合係数を得る方法が提案されている。たとえば、T. Takenaka らは、ホットフォーミング法を用いて  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の配向性セラミックスを作製し、円柱状振動子の厚み縦基本振動において、電気機械結合係数が、通常の圧電セラミックスの製造方法を用いて作製した試料の約 1.6 倍に向上することを報告している (J. Appl. Phys., Vol. 55, No. 4, 15 (1984))。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、圧電振動を利用して通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子を得るためには、スプリアス振動の少ない単一モードの圧電振動を得る必要がある。厚み縦振動あるいは厚みすべり振動を利用する圧電素子においては、部分電極を用いてエネルギー閉じ込めを実現させることにより単一モードを得る方法が一般的である。ところが、厚み縦基本振動では、圧電セラミックスのポアソン比が  $1/3$  以下の場合では、エネルギー閉じ込めができないことが知られている。 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  などの層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスのほとんどはポアソン比が  $1/3$  以下であり、エネルギー閉じ込めは困難である。

【0006】厚み縦振動の高次振動については、ポアソン比の制約が基本波ほど厳しくないため、エネルギー閉じ込めの可能性があるが、通常、基本波に比べて電気機械結合係数が大きく低下する。そのため、単一モードの振動が得られたとしても、圧電共振子としての用途は限定される。これに対して、厚みすべり振動の場合、一般的に電気機械結合係数は厚み縦基本振動の場合と同等のレベルにあり、またポアソン比の制約も受けない。

【0007】ところが、c 軸が一軸方向に優先配向した層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスにおいて、厚みすべり振動のエネルギー閉じ込めを利用する試みはこれまでに例がなかった。 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  などの層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスは、高温耐熱性や高周波低損失などの点において、従来の圧電材料にはない特性を有するにもかかわらず、これを用いた通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子として使用可能な圧電素子が得られていないのが現状である。

【0008】それゆえに、この発明の主たる目的は、高温耐熱性および高周波低損失などの特性を有する層状ペロブスカイト型構造をもつ圧電セラミックスを用いて、エネルギー閉じ込めを利用して、実用に供し得る程度の電気機械結合係数 (20%以上) を示す圧電素子を提供

することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスで形成された基体と、基体に形成される複数の部分電極とを含む圧電素子であって、基体は結晶の一軸が優先配向するとともに優先配向した方向と略直交する向きに分極処理が施され、部分電極は基体の優先配向した方向に略平行かつ分極処理された方向に略平行な面上に形成されていることを特徴とする、圧電素子である。このような圧電素子において、基体は、組成式 $\text{CaBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{15}$ で表される磁器組成物を主成分とする圧電磁器組成物を用いた圧電セラミックスで形成されることが好ましい。

【0010】層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスを用いた基体に部分電極を形成する際に、基体の一軸が優先配向した方向と分極方向とが略直交し、部分電極を基体の一軸が優先配向した方向および分極方向の両方に略平行となる面上に形成することにより、高温耐熱性や高周波低損失性などに優れ、かつ実用に供し得る電気機械結合係数を得ることができた。このような圧電素子において、特に組成式 $\text{CaBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{15}$ で表される磁器組成物を主成分とする圧電磁器組成物を用いることにより、共振周波数の温度安定性に優れた特性を得ることができる。

【0011】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0012】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の圧電素子の一例を示す図解図である。圧電素子10は、たとえば直方体状の基体12を含む。基体12の材料としては、たとえば $\text{CaBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{15}$ などが用いられる。基体12は、実線の矢印に示すように、c軸が基体12の幅方向に優先配向した層状ペロブスカイト型構造を有する。また、基体12は、点線の矢印に示すように、長手方向に分極処理が施されている。そして、基体12の厚み方向の両主面には、それぞれ部分電極14、16が形成される。一方の部分電極14は、基体12の長手方向の一端から基体12の中間部まで形成される。また、他方の部分電極16は、基体12の長手方向の他端から基体12の中間部まで形成される。そして、基体12の中央部近傍において、これらの部分電極14、16が対向している。したがって、部分電極14、16は、c軸の優先配向した方向に平行であり、かつ分極方向にも平行である主面上に形成されている。

【0013】この圧電素子10では、c軸の優先配向の方向と分極方向とが直交し、かつこれらの両方の方向に平行となる面上に部分電極14、16が形成されていることにより、厚みすべり振動のエネルギー閉じ込めを実現することができ、スプリアス振動のない単一モードの

圧電振動を得ることができた。また、基体12を形成する圧電セラミックスのc軸を優先配向させなかった場合や、c軸の優先配向の方向と分極方向との関係や、これらの方向と電極との関係が異なる場合に比べて、この発明の圧電素子10の電気機械結合係数は大きく、良好な共振周波数の温度変化率を得ることができた。しかも、この圧電素子10に用いられる基体には、 $\text{CaBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{15}$ などの層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスで形成されているため、高温耐熱性、高周波低損失などの特性を有している。

【0014】なお、c軸の優先配向の方向と分極方向とは、略直交していればよく、互いに直交している角度から $10^\circ$ 以内、すなわち $80^\circ \sim 100^\circ$ の範囲内であれば、この発明の効果を得ることができる。また、部分電極14、16は、c軸の優先配向の方向と略平行かつ分極方向と略平行な面上に形成されていればよく、これらの方向と平行な面から $10^\circ$ 以内の傾きであれば、この発明の効果を得ることができる。

【0015】

【実施例】まず、出発原料として、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ を準備し、これらを組成 $\text{CaBi}_i\text{Ti}_j\text{O}_{15}$ となるように秤取して、ボールミルを用いて約4時間湿式混合して混合物を得た。この混合物を乾燥したのち、 $900^\circ\text{C}$ で仮焼し、これを粗粉碎したのち、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて4時間湿式粉碎し、40メッシュの篩を通して粒度調整を行った。次に、この材料を $1000\text{ kg/cm}^2$ の圧力で直径20mm、厚さ10mmの円柱状に成形し、これを大気中で $600^\circ\text{C}$ で熱処理し、有機バインダを除去して、前処理試料を得た。

【0016】得られた前処理試料の厚み方向に全圧1tonの一軸加圧を行いながら、 $1200^\circ\text{C}$ で2時間焼成して焼成試料を得た。この焼成試料をX線解析により評価したところ、図2(A)の矢印に示すように、一軸加圧方向にc軸が優先配向した焼成試料が得られていることが確認された。この焼成試料から、以下に示す3つの方法で、長さ10mm、幅2.5mm、厚み0.25mmの矩形板状の基体を切り出した。まず、図2(B)に示すように、両主面がc軸配向方向（試料の厚み方向）に平行で、かつ長さ方向がc軸配向方向と直交する基体を試料1とした。また、図2(C)に示すように、両主面がc軸配向方向に平行で、かつ長さ方向がc軸配向方向に平行な基体を試料2とした。さらに、図2(D)に示すように、両主面がc軸配向方向に直交する基体を試料3とした。なお、図2(B)～(D)において、実線の矢印はc軸配向方向を示す。

【0017】また、前処理試料を無加圧の環境において、 $1200^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。焼成して得られた焼成試料をX線解析によって評価したところ、配向は見られなかった。この焼成試料からも、c軸配向した焼成試

料から切り出した試料1～3と同様にして、長さ10mm、幅2.5mm、厚み0.25mmの矩形板状の基体を切り出した。つまり、両主面が焼成試料の厚み方向に平行で、かつ長さ方向が焼成試料の厚み方向と直交する基体を試料4とした。また、両主面が焼成試料の厚み方向に平行で、かつ長さ方向が焼成試料の厚み方向に平行な基体を試料5とした。さらに、両主面が焼成試料の厚み方向と直交する基体を試料6とした。

【0018】得られた試料1～6について、長さ方向に直交する両端面の全面に銀ペーストを塗布、焼付けして銀電極を形成し、200℃の絶縁オイル中で5kV/mmの直流電圧を1時間印加して分極処理を施した。したがって、基体は長さ方向に分極され、試料1～3については、図2(B)～(D)の点線の矢印で示す向きに分極されている。これらの試料の銀電極を除去したのち、図3に示すように、基体の両主面に部分電極を形成した。基体の一方主面側においては、基体の長さ方向の一\*

\* 端から7.5mmの部分まで部分電極が形成される。また、基体の他方主面側においては、基体の長さ方向の他端から7.5mmの部分まで部分電極が形成される。したがって、基体の長さ方向の中央部の5mmの範囲において、2つの部分電極が対向している。

【0019】試料1～6について、図3に示すような部分電極を形成し、試料1, 2, 3, 4, 5, 6の基体に部分電極を形成した圧電素子を、それぞれ試料ア, イ, ウ, エ, オ, カとした。得られた試料ア～カについて、電気機械結合係数Kおよび-20℃～80℃での共振周波数の温度変化率( $f_r - TC$ )を測定し、その結果を表1に示した。ここで、温度変化率は、( $f_r - TC$ ) = { (80℃での共振周波数) - (-20℃での共振周波数) } / { (20℃での共振周波数) × 100 } で表される。

【0020】

【表1】

	電気機械結合係数 K (%)	温度変化率 $f_r - TC$ (ppm)
試料ア	28.0	-30
試料イ	測定不可	測定不可
試料ウ	5.1	-139
試料エ	12.1	-69
試料オ	12.4	-73
試料カ	11.9	-72

【0021】表1からわかるように、試料アおよび試料ウ～カについては、いずれもスプリアス振動のない単一モードの圧電振動を得ることができた。しかしながら、試料イについては、圧電振動が微弱で、測定を行うことができなかった。また、試料ウ～カについては、電気機械結合係数Kが5～10%程度であり、実用に供し得る値が得られていない。それに対して、試料アでは、電気機械結合係数Kが20%以上であり、実用に供し得る値が得られていることがわかる。また、試料アについては、共振周波数の温度変化率の絶対値も試料ウ～カに比べて格段に小さい。通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子としては、共振周波数の温度変化率の絶対値が小さいことが好ましく、その意味でも試料アが試料ウ～カに比べて優れていることがわかる。

【0022】このように、層状ペロブスカイト型構造を有するセラミックスにおいては、c軸を優先配向させ、c軸が優先配向した方向に直交する向きに分極処理を施し、c軸が優先配向した方向に平行で、かつ分極方向に平行な面上に部分電極を形成した場合には、厚みすべり振動のエネルギー閉じ込めを実現させることができ、スプリアス振動のない単一モードの圧電振動を得ることが

30

40

できる。さらに、c軸を優先配向させない場合や、上述の条件を満たさない場合に比べて、大きい電気機械結合係数および良好な共振周波数の温度特性を得ることができる。したがって、この発明の圧電素子は、通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子として実用に供し得る特性を得ることができる。なお、部分電極としては、その形状や大きさが図3に示すものに限られるものではなく、エネルギー閉じ込めが実現可能な任意の形状や大きさの場合に、このような効果が見られるものである。

【0023】さらに、c軸が優先配向した方向と分極方向との間の角度を90°、80°、70°とした試料について、電気機械結合係数Kおよび共振周波数の温度変化率( $f_r - TC$ )を測定した。なお、これらの試料について、c軸が優先配向した方向と部分電極との間の角度、および分極方向と部分電極との間の角度が0°(平行)、10°、20°の場合の各組合せのときの電気機械結合係数と共振周波数の温度変化率を測定した。そして、その結果を表2に示した。

【0024】

【表2】

優先配向、分極、部分電極の関係			電気機械結合係数 K (%)	温度変化率 fr-TC (ppm)
優先配向VS分極	優先配向VS部分電極	分極VS部分電極		
直交 (90°)	平行(0°)	平行(0°)	28.0	30
		10°	24.2	41
		20°	18.2	51
	10°	平行(0°)	23.2	45
		10°	22.8	53
		20°	14.8	63
	20°	平行(0°)	18.6	51
		10°	13.8	61
		20°	13.1	72
80°	平行(0°)	平行(0°)	24.8	40
		10°	22.6	52
		20°	15.8	65
	10°	平行(0°)	22.8	48
		10°	20.2	59
		20°	13.4	72
	20°	平行(0°)	15.8	60
		10°	12.7	72
		20°	10.3	78
70°	平行(0°)	平行(0°)	19.4	53
		10°	14.8	66
		20°	13.1	71
	10°	平行(0°)	15.2	61
		10°	13.1	72
		20°	12.8	75
	20°	平行(0°)	13.4	67
		10°	12.8	72
		20°	12.2	79

【0025】表2からわかるように、c軸の優先配向の方向と分極方向との間の角度が90°および80°であって、c軸の優先配向の方向と部分電極との間の角度が0°または10°であり、かつ分極方向と部分電極との間の角度が0°または10°であるとき、電気機械結合係数は20%以上となり、共振周波数の温度変化率も小さい数値が得られた。それに対して、それ以外の試料では、電気機械結合係数が20%未満であった。このように、c軸の優先配向の方向と分極方向とがたがいに直交している角度から10°以内にあり、部分電極がc軸の優先配向の方向と10°以内の傾きで、かつ部分電極が分極方向と10°以内の傾きであるとき、大きい電気機械結合係数と小さい共振周波数の温度変化率を得ることができる。

【0026】また、基体の材料としては、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に限らず、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_3\text{Ti}_2$

$\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 、 $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ などのc軸方向に大きい異方性を有する層状ペロブスカイト型構造をもつ組成物を主成分とする圧電磁器用組成物において有効である。しかしながら、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は層状ペロブスカイト型構造を有する組成物のうちでも特にキュリー温度が高く(約790℃)、温度安定性において優れているため、これを用いて圧電素子を製造した場合に、特に有用なものとなる。

【0027】

【発明の効果】この発明によれば、厚みすべり振動のエネルギー閉じ込め効果を利用して、通信用フィルタやクロック発生器に用いられる発振子用の圧電共振子として有用な圧電素子を得ることができる。しかも、この圧電

素子は、実用に供し得る電気機械結合係数を有し、層状ペロブスカイト型構造を有する圧電セラミックスの持つ高温耐熱性や高周波低損失などの特徴を有するものである。さらに、圧電セラミックスの材料として、 $\text{CaBi}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{O}_{15}$ を用いることにより、共振周波数の温度変化率の小さい圧電素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の圧電素子の一例を示す図解図である。

\* 【図2】(A)はc軸を優先配向させた焼成試料を示す図解図であり、(B)～(D)は、(A)に示す焼成試料から切り出した基体を示す図解図である。

【図3】実施例において切り出した基体に部分電極を形成した状態を示す図解図である。

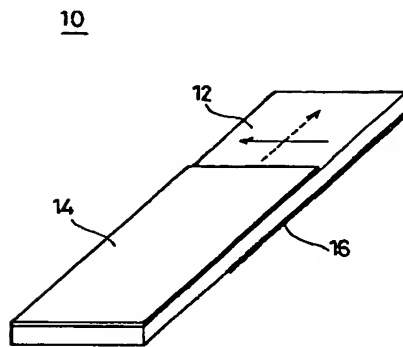
【符号の説明】

10 圧電素子

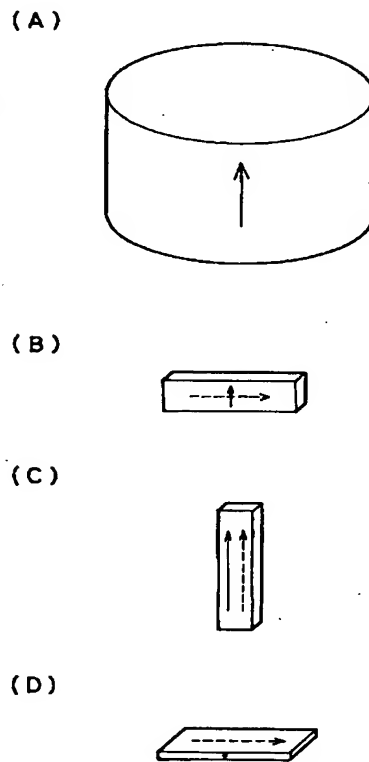
12 基体

\* 14, 16 部分電極

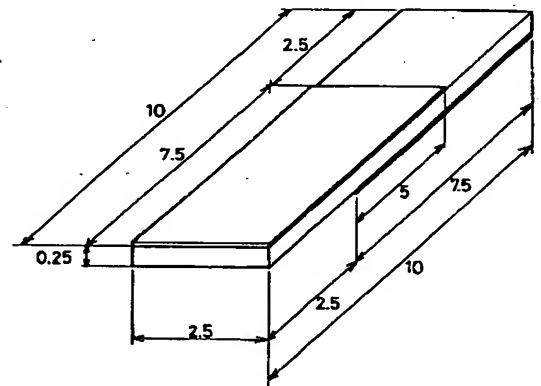
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H03H 9/17

識別記号

FI

H01L 41/18

テームコード (参考)

101B

(72) 発明者 澤田 拓也

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 小川 弘純

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

Fターム (参考) 4G030 AA08 AA16 AA43 BA10 CA01  
CA02 GA29  
4G031 AA04 AA11 AA35 AA40 BA10  
CA01 CA02 GA12  
5J108 AA01 BB05 CC04 DD02 KK01  
KK02